

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 15 MAY 2004

WIPO PCT



27 DEC 2004

|   |   |  |
|---|---|--|
| Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts<br>O.Z. 6078-WO   | <b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEA/416) |  |
| Internationales Aktenzeichen<br>PCT/EP 03/07933   | Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)<br>21.07.2003   | Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)<br>27.08.2002 |
| Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK<br>H01M2/16, H01M2/16 |   |  |
| Anmelder<br>CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE... et al.  |   |  |

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 5 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
  - ☒ Grundlage des Bescheids
  - ☐ Priorität
  - ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
  - ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
  - ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
  - ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
  - ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
  - ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

|   |  |
|---|--|
| Datum der Einreichung des Antrags<br><br>23.12.2003   | Datum der Fertigstellung dieses Berichts<br><br>04.05.2004   |
| Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde<br><br> Europäisches Patentamt<br>D-80298 München<br>Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d<br>Fax: +49 89 2399 - 4465 | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Götz, H<br>Tel. +49 89 2399-6928<br><br> |

**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

**Beschreibung, Seiten**

1-37 in der ursprünglich eingereichten Fassung

**Ansprüche, Nr.**

1-25 eingegangen am 21.04.2004 mit Schreiben vom 19.04.2004

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
  - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
  - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
  - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
  - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
  - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
  - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
  - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,      Seiten:
- ☐ Ansprüche,      Nr.:
- ☐ Zeichnungen,      Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

- |                                |   |
|--------------------------------|---|
| 1. Feststellung                |   |
| Neuheit (N)                    | Ja: Ansprüche 1-25<br>Nein: Ansprüche   |
| Erfinderische Tätigkeit (IS)   | Ja: Ansprüche 1-25<br>Nein: Ansprüche   |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-25<br>Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen:

**siehe Beiblatt**

**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1. Dokumente des Standes der Technik**

D1: EP-A-1049188

(vor allem Absätze [0001], [0007] - [0016], [0019] - [0025], [0029] - [0030]; Ansprüche 1 - 6)

**2. Neuheit und erfinderische Tätigkeit, Artikel 33(2) und 33(3) PCT**

2.1 Dokument D1 offenbart Separatoren für Lithium-Hochleistungsbatterien ([0007]), die auf einem polymeren, elektrisch nicht leitenden Vlies ([0023]) basieren, in dem ein Lithiumionen leitendes Glas-Keramik-Pulver dispergiert ist ([0008]; [0019]; [0022]). Die Kompositmembran wird mit einem organischen Elektrolyten, der ein Lithiumsalz enthält, imprägniert ([0024] - [0025]). Die Kompositmembran weist auch ohne das Vorhandensein eines Elektrolyten Lithiumionen leitende Eigenschaften auf ([0008]). Das unterscheidende technische Merkmal der unabhängigen Ansprüche 1, 14 und 25 ist daß die keramische Beschichtung in und auf einem Polymerfasern aufweisenden Substrat hergestellt wird bzw. vorhanden ist und eine Lithiumionen leitende Verbindung chemisch an die anorganische Beschichtung gebunden ist. Der daraus resultierende Effekt ist eine Verhinderung des Melt-Down des Separators kombiniert mit einer guten Lithiumionenleitfähigkeit (Anmeldung: Seite 7, Zeile 4-15; Seite 13, Zeile 20-24). Die objektive technische Aufgabe ist das Entwickeln eines Separators für Lithiumionenbatterien, die eine hohe Sicherheit kombiniert mit einer guten Lithiumionenleitfähigkeit aufweisen (Anmeldung: Seite 4, Zeile 13-25). In Dokument D1 sind keine Hinweise zu finden, eine keramische Beschichtung in und auf das Polymervlies aufzubringen und diese Beschichtung mittels chemischer Bindung mit einem Lithiumionen leitenden Material zu versehen. Die Ansprüche 1-25 sind damit neu und erfinderisch.

**3. Gewerbliche Anwendbarkeit, Artikel 33(4) PCT**

3.1 Die Erfindung findet Anwendung in Batterien und erfüllt somit die Erfordernisse des Artikels 33(4) PCT.

**Patentansprüche:**

1. Separator für Lithium-Hochleistungsbatterien auf Basis eines flächigen, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenen, flexiblen Substrates mit einer auf und in diesem Substrat  
5 befindlichen porösen, anorganischen, elektrisch isolierenden Beschichtung, die die Öffnungen des Substrates verschließt, wobei das Material des Substrates ausgewählt ist aus ungewebten, nicht elektrisch leitfähigen Polymerfasern und die anorganische, elektrisch isolierende Beschichtung Partikel aufweist,

dadurch gekennzeichnet,

10 dass der Separator ohne das Vorhandensein eines Elektrolyten Lithium-Ionen leitende Eigenschaften aufweist und ein elektrischer Isolator ist und dass der Separator zumindest ein anorganisches Material aufweist, das auch organische Gruppen aufweisen kann, und das Lithium-Ionen leitende Eigenschaften aufweist, und das mit der anorganischen Beschichtung chemisch verbunden ist.

15 2. Separator nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Partikel der anorganischen elektrisch isolierenden Beschichtung Partikel der Oxide der Elemente Al, Zr und/oder Si aufweisen.

20 3. Separator nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass zumindest ein anorganisches Material, das auch organische Gruppen aufweisen kann und das Lithium-Ionen leitende Eigenschaften aufweist, als Beimischung im Gefüge des  
25 Separators vorhanden ist.

4. Separator nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

dass zumindest ein Teil des die anorganische poröse Beschichtung bildenden Materials  
30 Lithium-Ionen leitende Eigenschaften aufweist.

5. Separator nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass als anorganische Lithium-Ionen leitende Materialien zumindest eine Verbindung aus der Gruppe der Lithium-Phosphat-Zirkonat-Gläser,  $\alpha$ - und/oder  $\gamma$ - Lithium-Zirkoniumphosphate oder Lithiumsulfonate- oder -phosphonate, die an  $\alpha$ - und/oder  $\gamma$ - Zirkoniumphosphonate gebunden sind, oder ein Gemisch dieser Verbindungen im erfindungsgemäßen Separator vorhanden ist.

6. Separator nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet,

dass die inneren und/oder äußeren Oberflächen der im Separator vorhandenen Oxidpartikel mit einer Schicht aus einem Lithium-Ionen leitenden anorganischen Material, das auch organische Gruppen aufweisen kann, überzogen sind.

7. Separator nach Anspruch 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Schicht eine Dicke von 10 bis 100 nm aufweist.

8. Separator nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Separator ein Lithium-Ionen leitendes Material aufweist, welches negative Ladungen tragende Matrixbestandteile und Lithium-Kationen aufweist.

9. Separator nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Lithium-Ionen leitende Material ionische Gruppen aus der Gruppe der Sulfonate-, Phosphonate-, Carbonate-, Sulfonylamide oder Gemische dieser Gruppen aufweist.

10. Separator nach Anspruch 9,

dadurch gekennzeichnet,

dass die ionischen Gruppen chemisch über organische Gruppen oder Spacer an die anorganischen Partikel gebunden sind.

11. Separator nach Anspruch 10,

dadurch gekennzeichnet,

dass die ionischen Gruppen, direkt oder indirekt über die organischen Gruppen oder Spacer, über Si-O- oder Zr-O-Gruppen an die anorganischen Partikel gebunden sind.

5

12. Separator nach Anspruch 11,

dadurch gekennzeichnet,

dass diese organischen Gruppen oder Spacer fluorierte oder nicht fluorierte Aryl- und/oder Alkylketten und/oder Polyetherketten sind und die ionischen Gruppen dadurch mit der

10 inneren und/oder äußeren Oberfläche der im Separator vorhandenen Partikel verbunden sind.

13. Separator nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 12,

dadurch gekennzeichnet,

15 dass der ionenleitende Separator bis herab zu einem kleinsten Radius von 0,5 mm biegsam ist.

14. Verfahren zur Herstellung eines Separators mit Lithium-Ionen leitenden Eigenschaften gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, umfassend ein flächiges, mit einer Vielzahl von

20 Öffnungen versehenes, flexibles Substrat mit einer auf und in diesem Substrat befindlichen porösen, anorganischen, elektrisch isolierenden Beschichtung, wobei das Material des Substrates ausgewählt ist aus ungewebten, nicht elektrisch leitfähigen Polymerfasern, dadurch gekennzeichnet,

25 dass ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat in und auf diesem Substrat mit einer Beschichtung versehen wird, wobei das Material des Substrates ausgewählt ist aus ungewebten, nicht elektrisch leitfähigen Fasern von Polymeren und die Beschichtung eine poröse, elektrisch isolierende keramische Beschichtung ist und dass zur Herstellung des Separators eine Verbindung eingesetzt wird, die Lithium-Ionen leitende Eigenschaften aufweist.

30

15. Verfahren nach Anspruch 14,

dadurch gekennzeichnet,



dass der Separator mit Lithium-Ionen leitenden Eigenschaften durch Behandlung eines Separators, der keine Lithium-Ionen leitenden Eigenschaften aufweist, mit zumindest einem ionenleitenden Material oder mit zumindest einem Material, welches nach einer weiteren Behandlung ionenleitende Eigenschaften aufweist, erhalten wird.

5

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15,

dadurch gekennzeichnet,

dass zur Behandlung mit einem Lithium-Ionen leitenden Material als Material zur Herstellung des Lithium-Ionen leitenden Separators ein negative Festladungen tragendes und Lithium-Kationen als Gegenion aufweisendes Material eingesetzt wird, wobei das negative Festladungen tragende Material ausgewählt ist aus Verbindungen, die über eine Phosphon- oder Siloxan- Gruppe an die Oberfläche der anorganischen Beschichtung anbinden.

10

15 17. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 14 bis 16,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Behandlung des Separators mit zumindest einem Lithium-Ionen leitenden Material oder zumindest einem Material, welches nach einer weiteren Behandlung Lithium-Ionen leitende Eigenschaften aufweist, durch Tränken, Tauchen, Bestreichen, Aufwalzen, Aufrakeln, Besprühen oder andere Beschichtungstechniken erfolgt.

20

18. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 14 bis 17,

dadurch gekennzeichnet,

dass der Separator nach der Behandlung mit zumindest einem Lithium-Ionen leitenden Material oder zumindest einem Material, welches nach einer weiteren Behandlung Lithium-Ionen leitende Eigenschaften aufweist, thermisch behandelt wird.

25

19. Verfahren nach Anspruch 18,

dadurch gekennzeichnet,

dass die thermische Behandlung bei einer Temperatur von 50 bis 280 °C durchgeführt wird.

30

20. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 14 bis 20,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als Material zur Herstellung der anorganischen porösen Beschichtung ein Material  
eingesetzt wird, welches Lithium-Ionen leitende Eigenschaften aufweist.

5

21. Verfahren nach Anspruch 20,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass als Material zur Herstellung der anorganischen porösen Beschichtung ein Material,  
ausgewählt aus Lithium-Phosphat-Zirkonat-Gläsern,  $\alpha$ - und/oder  $\gamma$ -Lithium-Zirkonium  
10 Phosphate und mit Lithiumsulfonaten oder mit immobilisierten Lithiumsulfonaten  
dotierten Zirkonphosphaten eingesetzt wird,

22. Verwendung eines Separators gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13 als  
Separator in Lithium-Batterien.

15

23. Verwendung gemäß Anspruch 22,  
dadurch gekennzeichnet,  
das der Separator für den Einsatz als Separator in Lithium-Batterien mit einem  
Elektrolyten imprägniert wird.

20

24. Verwendung gemäß Anspruch 23,  
dadurch gekennzeichnet,  
das als Elektrolyt eine Lösung von  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  
Lithiumbisoxalatoborat (Libob) und/oder Lithium-Bis(trifluormethylsulfonyl)amid  
25 (BTA,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ) in Ethylencarbonat (EC), Dimethylcarbonat (DC), Propylencarbonat  
(PC), Methylpropylcarbonat (PMC), Butylencarbonat (BC), Diethylcarbonat (DEC),  $\gamma$ -  
Butyrolacton ( $\gamma$ -BL),  $\text{SOCl}_2$  und/oder  $\text{SO}_2$  eingesetzt wird.

25. Batterie,  
30 dadurch gekennzeichnet,  
dass sie einen Separator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13 aufweist.